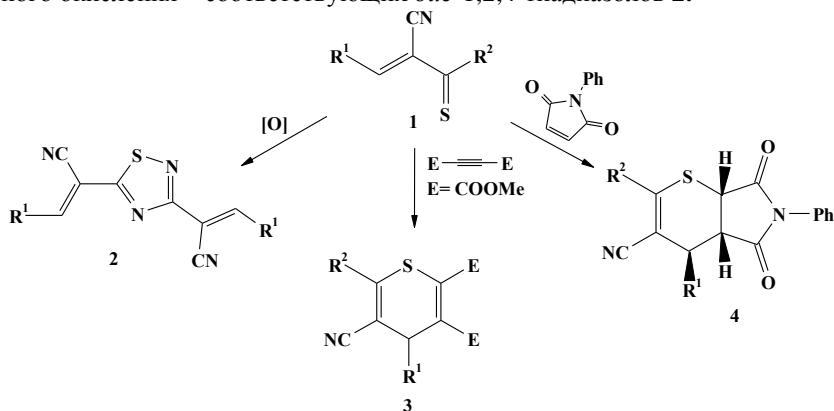


Окисление соединений **1** бромом, йодом или N-хлорсукцинимидом приводит к образованию продуктов межмолекулярного окисления – соответствующих бис-1,2,4-тиадиазолов **2**.



В реакции 2-циантоакриламидов **1** с диметилловым эфиром ацетилндикарбоновой кислоты и N-фенилмалеимидом были получены 4H-тиопираны **3** и тиопиранопирролы **4**, что свидетельствует о реализации этого процесса по механизму [4+2]-циклоприсоединения.

Для доказательства структуры полученных гетероциклических соединений **2-4** были использованы спектральные методы и данные элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-96084-р_урал_a).

РЕАКЦИЯ 3-АМИНОИЗОКСАЗОЛО[4,5-С]КУМАРИНА С БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ КАК ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ПРЕПАРАТИВНОЙ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-ОКСАЗОЛЬНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Корнев М.Ю.⁽¹⁾, Мошкин В.С.⁽¹⁾, Кодесс М.И.⁽²⁾, Сосновских В.Я.⁽¹⁾

⁽¹⁾Уральский государственный университет

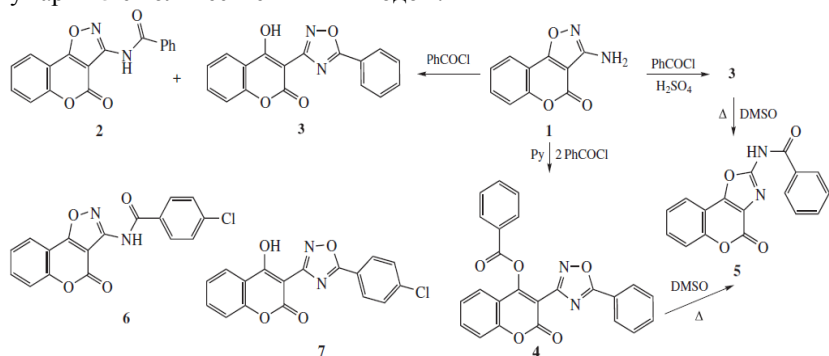
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

⁽²⁾Институт органического синтеза УрО РАН

620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22/ Академическая, д. 20

В настоящее время кумарины с 3,4-конденсированными гетероциклическими системами служат важными интермедиатами и весьма интересны в качестве ключевых соединений для разработки лекарств [1].

В настоящей работе мы изучили реакцию 3-аминоизоксазола[4,5-с]кумарина **1** с избытком бензоилхлорида. Было обнаружено, что в отсутствие растворителя реакция ацилирования по аминогруппе сопровождается перегруппировкой Боултона-Катрицкого изоксазольного фрагмента в 1,2,4-оксадиазольный. Перегруппировка протекает в этих условиях не полностью, полученный продукт является смесью соединений **2** и **3** в соотношении 26:74 по данным ^1H ЯМР. Реакция значительно ускоряется при добавлении 1 капли конц. H_2SO_4 и дает оксадиазол **3** (выход 51%). Если провести эту же реакцию с использованием пиридина, бензоилирование проходит глубже, в результате чего образуется оксадиазолилкумарин **4** с (выход 76%). Соединения **3** и **4** при нагревании в ДМСО претерпевают перегруппировку в оксазолкумарин **5** с количественным выходом.



Механизм аналогичных перегруппировок подробно рассмотрен в работе [2].

Попытки расширить ряд соединений, по отношению к которым справедливы подобные реакции, пока не принесли результатов. 4-хлорбензоилирование кумариноизоксазола **1** в условиях кислотного катализа проходит только на 15%, в то время как реакция с 4-хлорбензоилхлоридом в присутствии пиридина дает соединения **6** и **7** практически в равных количествах без посторонних примесей.

Таким образом, превращения $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{5}$ и $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{5}$ являются первыми примерами препаративной 1,2,4-оксадиазол-оксазольной перегруппировки.

Соответствие строения полученных соединений предлагаемым структурам доказано спектроскопически, в основном ЯМР ^{13}C спектрами.

1. Darbarwar, M.; Sundaramurthy, V. Synthesis of Coumarins with 3:4-Fused Ring Systems and their Physiological Activity // *Synthesis* 1982, P. 337–388.

2. A. Pace, P. Pierro, S. Buscemi, N. Vivona and G. Barone. Experimental and DFT Studies on Competitive Heterocyclic Rearrangements. A Cascade Isoxazole–1,2,4-Oxadiazole–Oxazole Rearrangement // *J. Org. Chem.*, 2009, V. 74, P. 351-358.

3. V. Ya. Sosnovskikh, V. S. Moshkin, M. Yu. Kornev and M. I. Kodes. Reactions of 3-aminoisoxazolo[4,5-*c*]coumarin with benzoyl chloride: the first example of a preparative 1,2,4-oxadiazole–oxazole rearrangement // *Mendeleev Commun.*, 2011. V. 21, P. 110-111.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 5-(2-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-1H-ИНДОЛ-3-ИЛ)-1H-ПИРАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ РЕАКЦИЕЙ ФИШЕРА

Котович И.В., Обыденнов Д.Л., Усачев Б.И., Сосновских В.Я.

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Замещенные 2-(трифторметил)индолы – труднодоступные соединения с высокой биологической активностью [1], поэтому их синтез является актуальной задачей.

Известно [2], что 6-(трифторметил)комановая кислота **1a** и ее производные являются важными синтонами для получения разнообразных фторсодержащих гетероциклических систем, поэтому нами была изучена возможность фенилгидразонов **2a,b**, продуктов взаимодействия кислоты **1a** с гидразинами, вступать в реакцию Фишера. Оказалось, что фенилгидразоны **2a,b** при кипячении в AcOH с добавлением HCl или CH₃SO₃H дают соответствующие индолы **3a,b** в следовых количествах. При проведении данной реакции в CH₃SO₃H с добавлением P₂O₅ можно получить 2-(трифторметил)индолы **3a,b** с выходами порядка 40%. В результате опытов были установлены оптимальная концентрация P₂O₅, равная 15%, и температура проведения реакции, равная 50 °С.

Таким образом, в данной работе были подобраны оптимальные условия проведения реакции Фишера для фенилгидразонов **2a,b** и синтезированы новые производные 5-(2-(трифторметил)-1H-индол-3-ил)-1H-пиразол-3-карбоновой кислоты **3a,b**.